

(19)日本国特許庁（J P）(12)公開特許公報（A）(11)特許出願公開番号  
特開2001－266851  
（P2001－266851A）  
(43)公開日 平成13年 9月28日(2001.9.28)

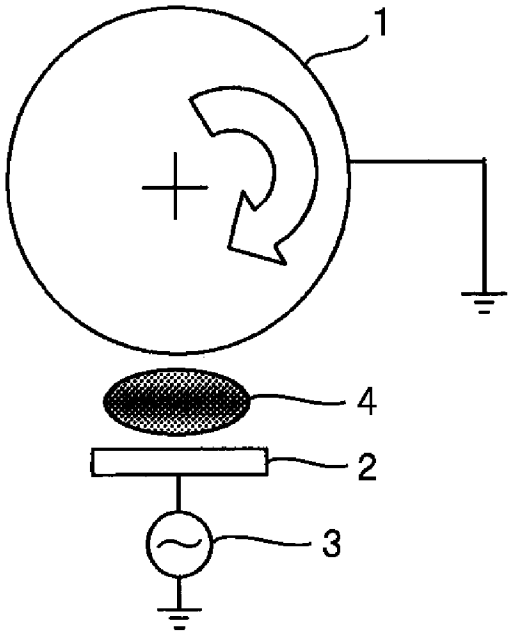
(51)Int.Cl. <sup>7</sup> H 0 1 M 4/04	識別記号	F I H 0 1 M 4/04	テームコード* (参考) A 5 H 0 5 0
審査請求 未請求 請求項の数12 O L （全 11 頁）			
(21)出願番号	特願2000－321200(P2000－321200)	(71)出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
(22)出願日	平成12年10月20日(2000. 10. 20)	(72)発明者	池田 博昭 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平11－301646	(72)発明者	堂本 洋一 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
(32)優先日	平成11年10月22日(1999. 10. 22)	(74)代理人	100095382 弁理士 目次 誠 （外 1 名）
(33)優先権主張国	日本（J P）		
(31)優先権主張番号	特願平11－301679		
(32)優先日	平成11年10月22日(1999. 10. 22)		
(33)優先権主張国	日本（J P）		
(31)優先権主張番号	特願平11－365306		
(32)優先日	平成11年12月22日(1999. 12. 22)		
(33)優先権主張国	日本（J P）		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用電極の製造方法

(57)【要約】

【課題】 充放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極を安定して製造する。

【解決手段】 気相から原料を供給して薄膜を形成する方法を用いて、リチウムと合金化する活物質からなる薄膜をリチウムと合金化しない金属からなる集電体上に形成するリチウム二次電池用電極の製造方法において、集電体との界面近傍の薄膜内に集電体成分が拡散してなる混合層が形成される温度で薄膜を形成することを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相から原料を供給して薄膜を形成する方法を用いて、リチウムと合金化する活物質からなる活物質薄膜をリチウムと合金化しない金属からなる集電体の上に形成するリチウム二次電池用電極の製造方法であって、

前記集電体との界面近傍の前記活物質薄膜内に前記集電体成分が拡散してなる混合層が形成される温度で前記活物質薄膜を形成することを特徴とするリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項2】 前記活物質薄膜の形成温度が、前記混合層において前記活物質と前記集電体成分の金属間化合物が形成されない温度であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項3】 前記活物質薄膜の形成温度が300℃未満の温度であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項4】 前記活物質薄膜を形成した後、熱処理を行なうことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項5】 前記熱処理の温度が650℃未満であることを特徴とする請求項4に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項6】 前記活物質がシリコンまたはゲルマニウムを主成分とすることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項7】 前記活物質薄膜が非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項8】 前記活物質薄膜が、非晶質ゲルマニウム薄膜、微結晶ゲルマニウム薄膜、非晶質シリコンゲルマニウム合金薄膜、または微結晶シリコンゲルマニウム合金薄膜であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項9】 前記集電体の少なくとも表面部分が銅を主成分としていることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項10】 前記活物質薄膜の形成方法がスパッタリング法であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項11】 前記集電体上への前記活物質薄膜の形成を間欠的に行なうことを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項12】 前記集電体をドラム状のホルダーの外周面に設置し、該ホルダーを回転させながら前記集電体上に前記活物質薄膜を形成することにより間欠的に前記集電体上に前記活物質薄膜を形成することを特徴とする請求項11に記載のリチウム二次電池用電極の製造方

法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なリチウム二次電池用電極を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極に用いる活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

【0003】負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量当たり及び体積当たりともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

【0004】これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている（Solid State Ionics, 113-115, p57(1998)）。これらのうち、特にシリコンは理論容量が大きく、高い容量を示す電池用負極として有望であり、これを負極とする種々の二次電池が提案されている（特開平10-255768号公報）。しかしながら、この種の合金負極は、電極活物質である合金自体が充放電により微粉化し集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性は得られていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本出願人は、シリコンを電極活物質とし、良好な充放電サイクル特性を示すリチウム二次電池用電極として、CVD法またはスパッタリング法などの薄膜形成方法により、集電体上に微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜を形成したリチウム二次電池用電極を提案している（特願平11-301646号など）。

【0006】本発明の目的は、このようなシリコン薄膜などの活物質薄膜を用いたリチウム二次電池用電極であって、充放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極を製造する方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、気相から原料を供給して薄膜を形成する方法を用いて、リチウムと合金化する活物質からなる活物質薄膜をリチウムと合金化しない金属からなる集電体上に形成するリチウム二次電池用電極の製造方法であり、集電体との界面近傍の活物質薄膜内に集電体成分が拡散してなる混合層が形成される温度で上記薄膜を形成することを特徴としている。

【0008】気相から原料を供給して活物質薄膜を形成する方法としては、スパッタリング法、CVD法、蒸着

10

20

30

40

50

法、及び溶射法などが挙げられる。本発明において活物質として用いられる材料は、リチウムと合金化する材料であり、例えば、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどが挙げられる。

【0009】上記の薄膜形成方法により薄膜として形成し易いという観点からは、シリコンまたはゲルマニウムを主成分とする活物質が好ましい。また、高い充放電容量の観点からは、シリコンを主成分とする活物質が特に好ましい。また、活物質薄膜は、非晶質薄膜または微結晶薄膜であることが好ましい。従って、活物質薄膜としては、非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜が好ましく用いられる。非晶質シリコン薄膜は、ラマン分光分析において結晶領域に対応する $520\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークが実質的に検出されない薄膜であり、微結晶シリコン薄膜は、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する $520\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークと、非晶質領域に対応する $480\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークの両方が実質的に検出される薄膜である。また、非晶質ゲルマニウム薄膜、微結晶ゲルマニウム薄膜、非晶質シリコンゲルマニウム合金薄膜、及び微結晶シリコンゲルマニウム合金薄膜も好ましく用いることができる。

【0010】本発明において用いられる集電体は、リチウムと合金化しない金属から形成される。リチウムと合金化しない金属としては、例えば銅などが挙げられる。本発明においては、集電体と活物質薄膜との界面近傍の活物質薄膜内に、集電体成分が拡散してなる混合層が形成される温度で活物質薄膜を形成する。すなわち、活物質薄膜を形成する際の温度（薄膜形成温度）が高くなると、集電体成分が活物質薄膜内に拡散し易くなるので、本発明においては集電体成分が十分に拡散し、活物質薄膜内に集電体成分と活物質成分との混合層が十分に形成される温度で活物質薄膜を形成する。

【0011】集電体成分が活物質薄膜内に拡散して混合層が形成されることにより、集電体と活物質薄膜の密着性が良好になる。また、集電体成分はリチウムと合金化しない金属成分であるので、このような集電体成分が活物質薄膜内に拡散することにより、リチウムを吸蔵及び放出する際の、活物質薄膜の膨張及び収縮が相対的に小さくなる。このため、活物質薄膜の膨張・収縮に伴う応力が集電体との界面近傍で小さくなるため、体積の膨張・収縮による活物質薄膜の集電体からの剥離を防止することができ、集電体と活物質薄膜との密着性をさらに良好なものにすることができる。

【0012】このような混合層において、集電体成分の濃度は集電体との界面近傍において高く、活物質薄膜の表面に向かうにつれてその濃度が減少していることがわかっていて、混合層内においてその濃度が連続的に減少していることから、混合層における集電体成分は、活物質と固溶体を形成していると考えられる。

【0013】また、薄膜形成温度を高めると、集電体成分が過剰に薄膜内に拡散するとともに、集電体成分と活物質との金属間化合物が形成され易くなる。このような金属間化合物が形成されると、化合物となった活物質原子に関し、活物質として作用するサイトが減少して活物質薄膜の充放電容量が低下する。また金属間化合物の形成により集電体と活物質薄膜との密着性が悪くなる。従って、混合層において活物質と集電体成分の金属間化合物が形成されない温度で、活物質薄膜を集電体上に形成することが好ましい。このような温度としては、 $300^{\circ}\text{C}$ 未満の温度であることが好ましい。

【0014】また、本発明においては、活物質薄膜を形成した後、熱処理を行なってもよい。このような熱処理を行なうことにより、薄膜内に集電体成分をさらに拡散することができる。従って、活物質薄膜を形成する際に、集電体成分を十分に薄膜内に拡散させることができず、十分な厚みの混合層が形成できなかった場合に、このような熱処理を行なうことが好ましい。熱処理は、上述のように、集電体成分の過剰な拡散により、集電体成分と活物質との金属間化合物が形成されないような条件で行なうことが好ましい。このような熱処理の温度としては、 $650^{\circ}\text{C}$ 未満の温度であることが好ましく、さらに好ましくは $400^{\circ}\text{C}$ 以下である。

【0015】本発明において、活物質薄膜内に拡散する集電体成分としては、銅が特に好ましい。このような銅は、集電体の表面部分から活物質薄膜内に拡散するものであるため、集電体の少なくとも表面部分が銅を主成分としていることが好ましい。

【0016】本発明において、活物質薄膜をスパッタリング法で形成する場合、活物質の構成原子を含むターゲットに投入する電力密度は、 $50\text{ W}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $6\text{ W}/\text{cm}^2$ 以下である。このとき、電力の投入は、DC電圧、RF電圧、あるいは、パルス電圧の印加のいずれを用いて行なってもよい。

【0017】また、本発明においては、集電体上への活物質薄膜の形成を間欠的に行なうことが好ましい。間欠的に活物質薄膜を形成することにより、薄膜形成の際の温度、すなわち薄膜形成において到達する最高温度を低くすることができる。従って、上記のような金属間化合物が形成されにくい条件で活物質薄膜を形成することができる。間欠的に薄膜を形成する方法としては、集電体をドラム状のホルダーの外周面上に設置し、該ホルダーを回転させながら集電体上に活物質薄膜を形成させる方法が挙げられる。

【0018】気相から原料を供給して薄膜を形成する薄膜形成方法における好ましい薄膜形成条件を以下に説明する。基板温度は、上述のように $300^{\circ}\text{C}$ 未満であることが好ましい。基板温度が高くなり過ぎると、活物質と集電体成分の金属間化合物が形成される場合がある。

【0019】成膜速度は、 $0.01\text{ nm/秒}$  ( $0.1\text{ \AA/秒}$ ) 以上であることが好ましい。成膜速度が低くなり過ぎると、低温であっても、表面拡散及び再配列の影響が顕著になり、熱平衡プロセスに近くなるため、金属間化合物が生じ易くなる。

【0020】雰囲気圧力（真空度）は、 $10^{-2} \sim 10^2\text{ Pa}$  程度が好ましい。雰囲気圧力（真空度）がこの範囲よりも高くなると、粉末状の粒子を堆積したような薄膜が作製され易くなり、集電体との密着性が悪くなる場合がある。また、雰囲気圧力（真空度）がこの範囲よりも

低くなると、成膜速度が極端に遅くなり、上述のように金属間化合物が生じ易くなる。

【0021】活物質薄膜をスパッタリング法で形成する場合において、ターゲットに投入する電力密度は、上述のように  $50\text{ W/cm}^2$  以下であることが好ましく、さらに好ましくは  $6\text{ W/cm}^2$  以下である。ターゲットに投入する電力密度が高くなり過ぎると、プラズマからの輻射熱の影響が大きくなり、金属間化合物が形成し易くなる。

【0022】また、スパッタリングガスとしては、シリコンなどのターゲット材料と反応しないガスが好ましく、このような観点からは、 $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$ 、 $\text{Rn}$  等の不活性ガスが好ましい。これらの中でも、プラズマが発生し易く、スパッタリングの効率が高い  $\text{Ar}$  ガスが特に好ましい。

【0023】また、スパッタリングに用いるターゲットとしては、単結晶あるいは多結晶のターゲットが好ましく、純度は99%以上であることが好ましい。これは、形成する活物質薄膜への不純物の混入が減少するからである。

【0024】また、薄膜形成を開始する前のチャンバー内の圧力としては、 $0.1\text{ Pa}$  以下であることが好ましい。これも、活物質薄膜への不純物の混入を少なくすることができるからである。

【0025】薄膜を形成する前に、基板である集電体に対してプラズマ照射などの前処理を行なうことが好ましい。このような前処理のプラズマ照射としては、 $\text{Ar}$  プラズマ照射、水素プラズマ照射などが挙げられる。このような前処理を行なうことにより、集電体の表面を清浄化することができる。このような前処理により、基板の温度上昇も生じるため、基板温度が  $300^\circ\text{C}$  以上とならないようにすることが好ましい。

【0026】また、基板である集電体は、表面を清浄化するため、薄膜を形成する前に洗浄しておくことが好ましい。洗浄剤としては、水、有機溶媒、酸、アルカリ、中性洗剤及びこれらを組み合わせたものが好ましく用いられる。

【0027】薄膜を形成した後、熱処理を行なう場合、上述のように、熱処理温度は  $650^\circ\text{C}$  未満であることが好ましく、さらに好ましくは  $400^\circ\text{C}$  以下である。熱処

理温度が高くなると、上述のように金属間化合物が形成され易くなる。

【0028】また、集電体上への活物質薄膜の形成は、間欠的に行なうことが好ましい。従って、上述のように集電体をドラム状のホルダーの外周面上に設置し、ホルダーを回転させながら集電体上に活物質薄膜を形成させたり、あるいは往復運動するホルダーの上に集電体を取り付け、集電体の上に間欠的に活物質薄膜を形成させることが好ましい。さらには、活物質薄膜を形成するためのターゲットを複数設け、集電体がターゲットに対向する領域を順次通過するようにすることにより、活物質薄膜の形成を間欠的に行うことができる。このように間欠的に活物質薄膜を形成することにより、基板の温度上昇を抑制することができる。また、1回の薄膜形成の膜厚は、 $1\text{ }\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0030】（実験1）

〔負極の作製〕集電体として、表面に電解法で銅を析出させることにより、表面を粗面化した圧延銅箔（厚み  $26\text{ }\mu\text{m}$ ）を用い、この集電体の上に平行平板型 RF スパッタリング装置を用いて、シリコン薄膜を形成した。スパッタリングの雰囲気ガスとしては  $\text{Ar}$  ガスのみを用い、ターゲットとしては、99.999%のシリコン単結晶を用いた。 $\text{Ar}$  ガス流量や排気バルブの開度を調整しながら、表1及び表2に示す薄膜形成条件において、実施例1～7及び比較例1～3の負極を作製した。シリコン薄膜の厚みは約  $6\text{ }\mu\text{m}$  とした。

【0031】実施例1～3及び比較例1～2においては、基板温度を変化させ、薄膜形成温度（最高到達温度）を変えてシリコン薄膜（活物質薄膜）を形成した。実施例4及び比較例3においては、薄膜形成後、表2に示す条件で熱処理を行なった。実施例5～7は、ターゲットに投入する電力密度を変化させて薄膜を形成した。

【0032】形成したシリコン薄膜についてラマン分光分析を行い、その結晶性を同定した。 $480\text{ cm}^{-1}$  近傍のピークが実質的に認められ、 $520\text{ cm}^{-1}$  近傍のピークが実質的に認められないものは「非晶質」とした。また、 $480\text{ cm}^{-1}$  近傍のピークが実質的に認められず、 $520\text{ cm}^{-1}$  近傍のピークのみが実質的に認められるものを「多結晶」とした。

【0033】なお、シリコン薄膜は、銅箔上の  $2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$  の領域に、マスクを用いて限定的に形成した。活物質薄膜を形成した後、シリコン薄膜が形成されていない銅箔の領域の上に負極タブを取り付け、負極を完成した。

【0034】〔正極の作製〕 $\text{LiCoO}_2$  粉末90重量

部、及び導電材としての人造黒鉛粉末5重量部を、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンを5重量部含む5重量%のN-メチルピロリドン水溶液に混合し、正極合剤スラリーとした。このスラリーをドクターブレード法により、正極集電体であるアルミニウム箔（厚み18 $\mu$ m）の2cm $\times$ 2cmの領域の上に塗布した後乾燥し、正極活物質層を形成した。正極活物質層を塗布しなかったアルミニウム箔の領域の上に正極タブを取り付け、正極を完成した。

【0035】〔電解液の作製〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解して電解液を調製し、これを以下の電池の作製において用いた。

【0036】〔電池の作製〕図2は、作製したリチウム二次電池を示す斜視図である。図3は、作製したリチウム二次電池を示す断面模式図である。図3に示すように、アルミラミネートフィルムからなる外装体10内に、正極及び負極が挿入されている。負極集電体11の上には負極活物質としてのシリコン薄膜12が設けられており、正極集電体13の上には正極活物質層14が設けられている。シリコン薄膜12と正極活物質層14は、セパレーター15を介して対向するように配置され\*

＊ている。外装体10内には、上記の電解液が注入されている。外装体10の端部は溶着により封口されており、封口部10aが形成されている。負極集電体11に取り付けられた負極タブ17は、この封口部10aを通り外部に取り出されている。なお、図3に図示されないが、正極集電体13に取り付けられた正極タブ18も、同様に封口部10aを通り外部に取り出されている。

【0037】〔充放電サイクル試験〕上記のようにして作製したリチウム二次電池について、充放電サイクル試験を行った。充放電の条件は、充電電流9mAで充電終止容量9mAhとなるまで充電した後、放電電流9mAで放電終止電圧2.75Vとなるまで放電し、これを1サイクルの充放電として、各電池について、1サイクル目、5サイクル目、及び20サイクル目における放電容量及び充放電効率を求めた。結果を表1及び表2に示す。なお、以下の表における流量の単位sccmは、0℃、1気圧（101.33kPa）の1分間当りの体積流量（cm<sup>3</sup>/分）であり、standard cubic centimeter per minute の略である。

【0038】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
薄膜形成条件	Ar流量	50sccm	50sccm	50sccm	50sccm	50sccm
	パッキング雰囲気	0.1Pa	0.1Pa	0.1Pa	0.1Pa	0.1Pa
	パッキング電力 (電力密度W/cm <sup>2</sup> )	300W (3.70)	300W (3.70)	300W (3.70)	300W (3.70)	300W (3.70)
	基板温度(初期)	室温(室温)	200℃	250℃	300℃	400℃
	最高到達温度	約290℃	約290℃	約290℃	約320℃	約400℃
熱処理	温度、時間	なし	なし	なし	なし	なし
結晶性		非晶質	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質
1サイクル目	放電容量(mAh/g)	2144	2085	2546	524	707
	充放電効率(%)	78	75	97	49	59
5サイクル目	放電容量(mAh/g)	2042	1963	2538	152	334
	充放電効率(%)	100	100	99	78	86
20サイクル目	放電容量(mAh/g)	1924	1827	2456		
	充放電効率(%)	99	99	99		

【0039】

【表2】

		実施例 4	比較例 3	実施例 5	実施例 6	実施例 7
薄膜形成条件	Ar 流量	50sccm	50sccm	100sccm	100sccm	100sccm
	スパッタリング雰囲気	0.1Pa	0.1Pa	0.1Pa	0.1Pa	0.1Pa
	スパッタリング電力 (電力密度W/cm <sup>2</sup> )	300W (3.70)	300W (3.70)	50W (0.62)	100W (1.23)	400W (4.94)
	基板温度 (初期)	室温 (加熱なし)	室温 (加熱なし)	室温 (加熱なし)	室温 (加熱なし)	室温 (加熱なし)
	最高到達温度	約290℃	約280℃	約70℃	約150℃	約270℃
熱処理	温度, 時間	400℃, 1時間	650℃, 1時間	なし	なし	なし
結晶性		非晶質	多結晶	非晶質	非晶質	非晶質
1 サイクル目	放電容量 (mAh/g)	2016	1976	2145	2419	2505
	充放電効率 (%)	91	81	88	91	92
5 サイクル目	放電容量 (mAh/g)	1913	729	1827	2296	2399
	充放電効率 (%)	99	73	96	99	99
20 サイクル目	放電容量 (mAh/g)	1816	348	1510	2182	2323
	充放電効率 (%)	99	57	99	99	99

【0040】表1に示す実施例1～3及び比較例1～2の結果から明らかなように、薄膜形成温度（最高到達温度）が300℃未満であれば、高い放電容量及び良好な充放電効率を得られている。

【0041】表1に示す実施例1及び表2に示す実施例4及び比較例3の結果から明らかなように、薄膜形成後に行なう熱処理の温度が650℃になるとシリコン薄膜の結晶性が多結晶になり、放電容量及び充放電効率が低下することがわかる。このことから、熱処理の温度は650℃未満であることが好ましく、さらに好ましくは400℃以下であることがわかる。

【0042】表1に示す実施例1並びに表2に示す実施例5～7の結果から明らかなように、薄膜形成の際のターゲットに投入する電力密度が4.94W/cm<sup>2</sup>以下の範囲において、高い放電容量及び良好な充放電効率を得られることがわかる。

【0043】次に、基板温度を変化させ、薄膜形成温度（最高到達温度）を変化させて形成した実施例1～3及び比較例1～2の負極について、SIMS（二次イオン質量分析）により、深さ方向における銅元素の濃度分布を測定した。負極としては、充放電試験前の負極を用い、O<sub>2</sub><sup>+</sup>をスパッタリング源に用いて銅元素（<sup>63</sup>Cu<sup>+</sup>）の濃度分布を測定した。

【0044】図4～図8は、実施例1～3及び比較例1～2で作製した負極の深さ方向の銅の濃度分布を示しており、横軸は深さ（μm）を示し、縦軸は原子密度（atoms/cc: atoms/cm<sup>3</sup>）を示している。図4は実施例1、図5は実施例2、図6は実施例3、図7は比較例1、図8は比較例2をそれぞれ示している。

【0045】図4～図8のいずれにおいても、表面近傍においては、銅の濃度がほぼ均一で、相対的に低い領域

が存在している。また、活物質薄膜の表面から集電体との界面に向かうにつれて、銅濃度が増加している領域が存在している。このような銅濃度が増加する領域が存在することから、活物質薄膜と集電体との界面近傍においては、集電体からの銅元素の拡散によって、活物質薄膜と銅元素との混合領域が存在していることがわかる。このような混合領域（混合層）の存在によって、集電体と活物質薄膜との間における高い密着性が得られていると考えられる。

【0046】比較的基板温度が低い条件で形成した実施例1～3（図4～図6）においては、活物質薄膜表面近傍の銅濃度は、10<sup>20</sup> atoms/cc (atoms/cm<sup>3</sup>)（約1%）である。これに対して、比較的高い基板温度で活物質薄膜を形成した比較例1～2（図7～図8）では、活物質薄膜表面近傍の銅濃度は、10<sup>21</sup> atoms/cc (atoms/cm<sup>3</sup>)（約10%）以上になっている。これらのことから、より高い基板温度で活物質薄膜を形成すると、活物質薄膜全体に銅が拡散し、活物質の濃度が相対的に減少するため、放電容量が低下すると考えられる。また、活物質薄膜中に銅が高い濃度で存在することにより、サイクル特性が低下するものと考えられる。これは、おそらく活物質薄膜中で金属間化合物が生成するためであると考えられる。

【0047】（実験2）

〔負極の作製〕RFスパッタリング装置として、図1に示すような、回転ホルダーを有するスパッタリング装置を用いて、シリコン薄膜を形成した。集電体としては、実験1に用いたものと同様のものを用い、その上にシリコン薄膜を形成した。集電体を、図1に示す回転ホルダー1の外周面の上に設置し、回転ホルダー1を回転させながら、ターゲット2に、高周波電源3から高周波（R

F)電力を供給し、Arプラズマ4を発生させ、集電体の上にシリコン薄膜を形成した。回転ホルダー1の回転速度は、約10rpmとし、その他の薄膜形成条件は、表3に示す通りとした。なお、スパッタリングガスとしては、Arガスのみを用い、ターゲットは、実験1と同様のものを用いた。シリコン薄膜の膜厚は約6 $\mu$ mとなるように形成した。

【0048】〔電池の作製及び充放電サイクル試験〕実験1と同様の正極を用い、実験1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実験1と同様にして充放電サイクル試験を行なった。結果を表3に示す。

【0049】

【表3】

		実施例8
薄膜形成条件	Ar流量	50sccm
	スパッタリング雰囲気	0.1Pa
	スパッタリング電力 (電力密度W/cm <sup>2</sup> )	350W (4.32)
	基板温度(初期)	室温(加熱なし)
	ホルダー回転数	10rpm
	最高到達温度	約210℃
熱処理	温度、時間	なし
結晶性		非晶質
1サイクル目	放電容量(mAh/g)	3045
	充放電効率(%)	95
5サイクル目	放電容量(mAh/g)	3172
	充放電効率(%)	100
20サイクル目	放電容量(mAh/g)	3016
	充放電効率(%)	100

【0050】表3に示す結果から明らかなように、実施例8においては、実施例1に比べ、その他の形成条件が同じで、ターゲットに投入する電力密度が若干大きいにもかかわらず、薄膜形成温度(最高到達温度)が実施例1よりも低くなっている。これは、集電体を回転ホルダーの上に設置し、回転ホルダーを回転させながら活物質薄膜を形成しているため、集電体上へのシリコン薄膜の形成が間欠的に行なわれ、このため最高到達温度が低く抑制されているものと考えられる。また、放電容量及び充放電効率は、実施例1に比べ若干良好になっていることがわかる。

【0051】(実験3)実験1と同じ平行平板型スパッタリング装置を用い、ターゲットに投入する電力を、高周波(RF)電力に代えて、DC電力またはパルス電力とし、表4に示す電力密度とする以外は、実験1の実施例1と同様にして集電体上にシリコン薄膜を形成し、実験1と同様にして負極を作製した。

【0052】〔電池の作製及び充放電サイクル試験〕実験1と同様の正極を用い、実験1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実験1と同様にして充放電サイクル試験を行なった。結果を表4に示す。

【0053】

【表4】

		実施例9	実施例10
薄膜形成条件	Ar流量	85sccm	85sccm
	スパッタリング雰囲気	0.4Pa	0.4Pa
	電源	DC	パルス (100kHz)
	スパッタリング電力 (電力密度W/cm <sup>2</sup> )	210W (2.58)	420W (5.17)
	基板温度(初期)	室温(加熱なし)	室温(加熱なし)
	最高到達温度	約200℃	約100℃
熱処理	温度、時間	なし	なし
結晶性		非晶質	非晶質
1サイクル目	放電容量(mAh/g)	2340	2706
	充放電効率(%)	97	96
5サイクル目	放電容量(mAh/g)	2349	2743
	充放電効率(%)	100	100
20サイクル目	放電容量(mAh/g)	2361	2739
	充放電効率(%)	99	99

【0054】表4に示す結果から明らかなように、高周波電源に代えて、DC電源またはパルス電源を用いることにより、実施例1に比べて、薄膜形成温度(最高到達温度)が低くなっていることがわかる。また、得られたリチウム二次電池の放電容量及び充放電効率は、実施例1とほぼ同様の、良好な結果が得られている。

【0055】上記実施例では、スパッタリング法により活物質薄膜を形成しているが、本発明はこれに限定されるものではなく、CVD法などの他の薄膜形成方法を用いてもよい。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、充放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極を安定して製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う実施例で用いた回転ホルダーを有するスパッタリング装置を示す模式的構成図。

【図2】本発明に従う実施例において作製したリチウム二次電池を示す斜視図。

【図3】本発明に従う実施例において作製したリチウム二次電池を示す断面模式図。

【図4】実施例1の電極における深さ方向の銅元素の濃度分布を示す図。

【図5】実施例2の電極における深さ方向の銅元素の濃度分布を示す図。

【図6】実施例3の電極における深さ方向の銅元素の濃度分布を示す図。

【図7】比較例1の電極における深さ方向の銅元素の濃度分布を示す図。

【図8】比較例2の電極における深さ方向の銅元素の濃度分布を示す図。

【符号の説明】

1…回転ホルダー

2…ターゲット

\* 3…高周波電源

4…Arプラズマ

10…外装体

11…負極集電体

12…シリコン薄膜

13…正極集電体

14…正極活物質層

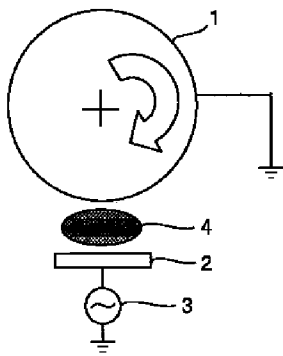
15…セパレータ

16…電解液

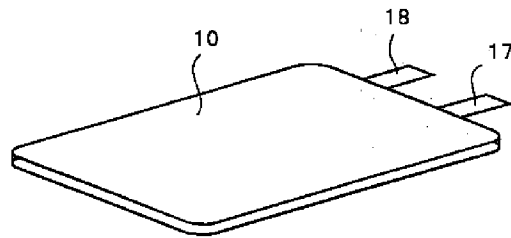
10 17…負極タブ

\* 18…正極タブ

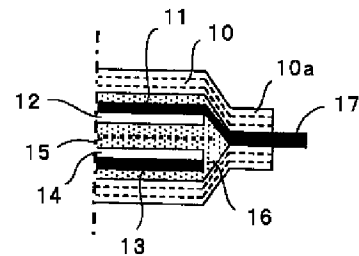
【図1】



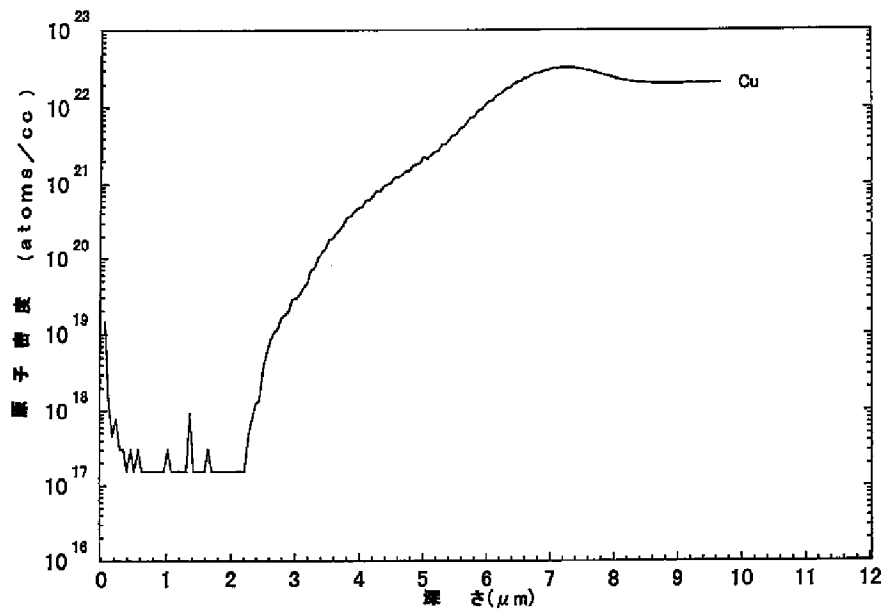
【図2】



【図3】

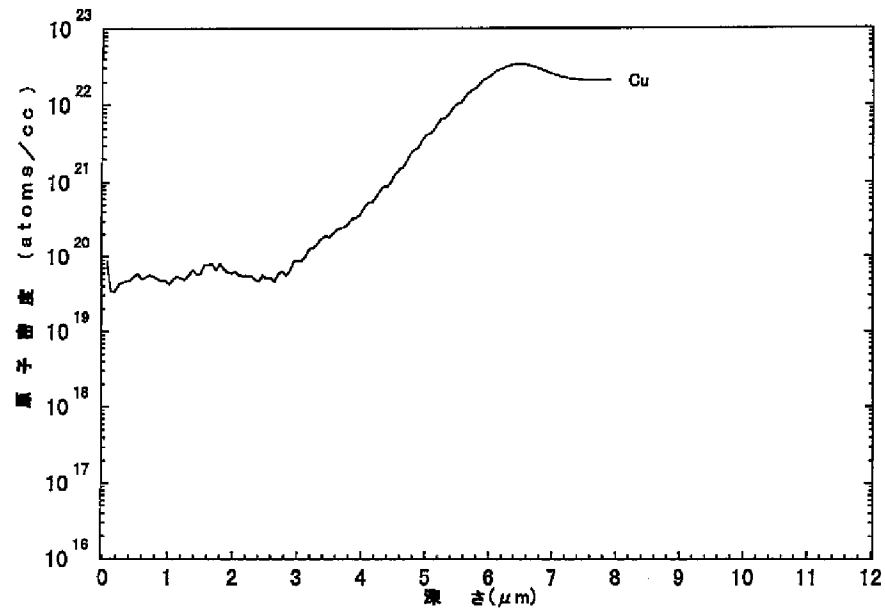


【図4】

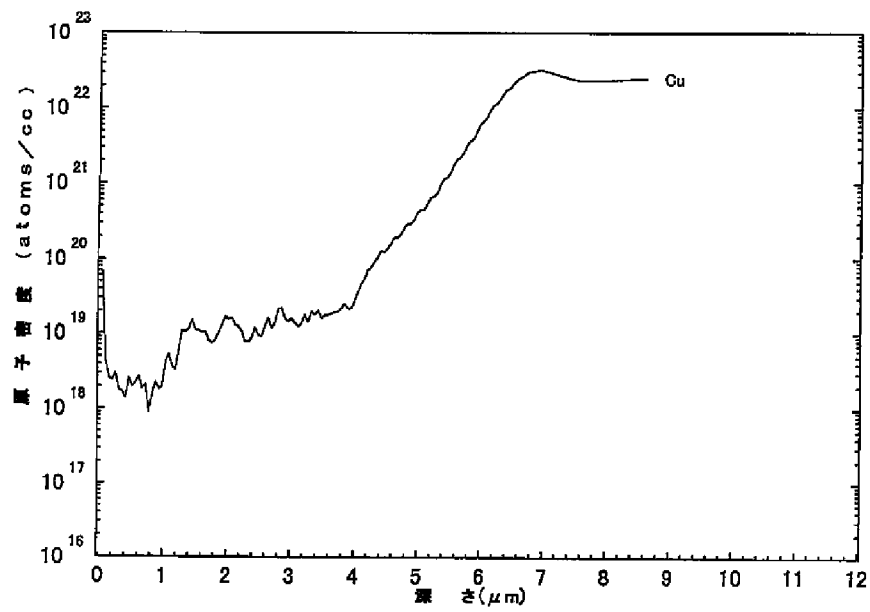




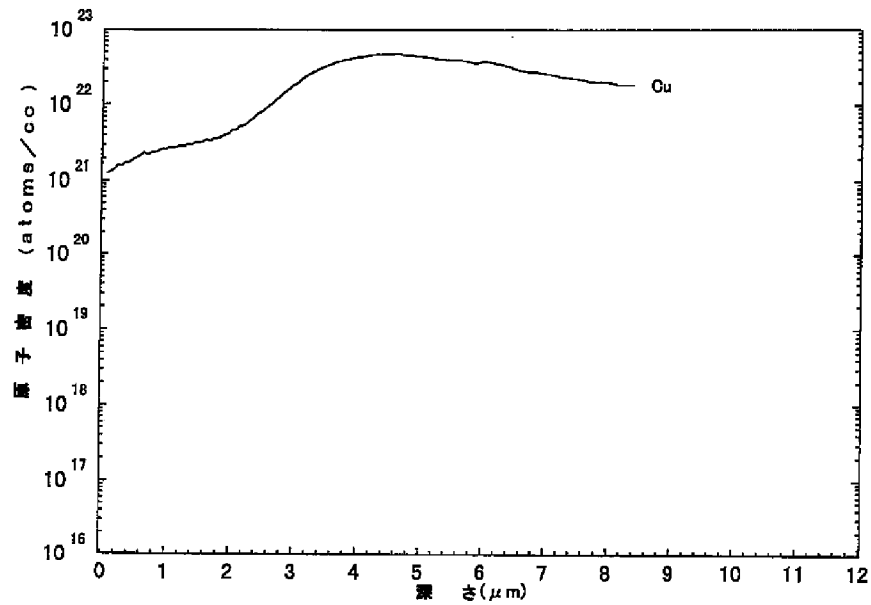
【図5】



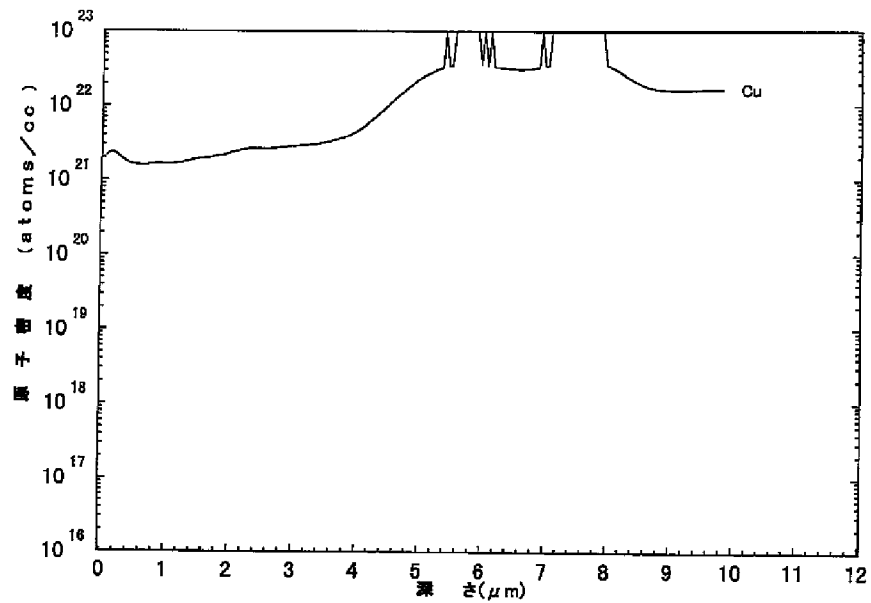
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2000-3644(P2000-3644)  
 (32)優先日 平成12年1月12日(2000. 1. 12)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (72)発明者 八木 弘雅  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内

(72)発明者 樽井 久樹  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内  
 (72)発明者 藤本 正久  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内

(72)発明者 藤谷 伸  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 島 正樹  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA15 CB11 CB13  
DA03 FA19 FA20 GA02 GA24  
HA14